

Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2005

PCT/JP 03/09739

31.07.03

10/521797

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月31日

出願番号
Application Number: 特願2002-222510
[ST. 10/C]: [JP 2002-222510]

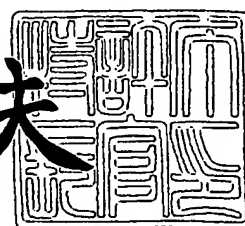
出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 YT02731KW2

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 安部 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 服部 高之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 桑田 孝明

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 松森 保男

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書 1
【ブルーフの要否】	要

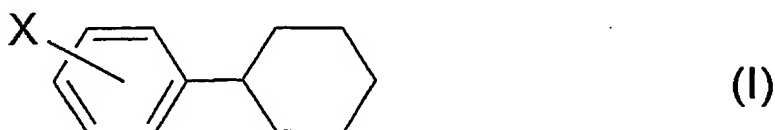
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I)

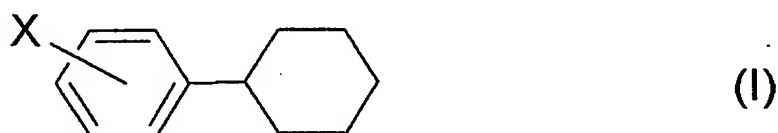
【化 1】



(式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物が0.1～20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式 (I)

【化 2】



(式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物が0.1～20重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成されており、特に、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。

正極として、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。

また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。

このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】

本発明は、前記のようなりチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とす

る。

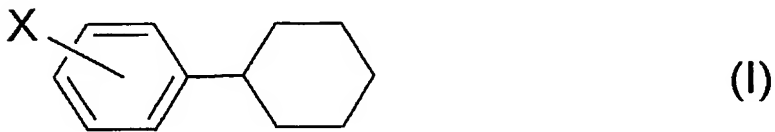
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I)

【0006】

【化3】



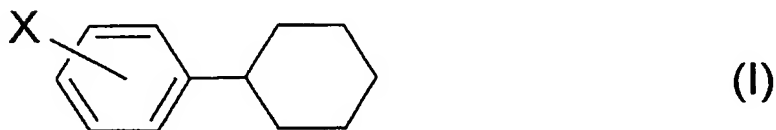
【0007】

(式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物が0.1～20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。

また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式 (I)

【0008】

【化4】



【0009】

(式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物が0.1～20重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式 (I) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物において、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子を示し、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、さらに好ましくはフッ素原子または塩素原子である。

【0011】

前記一般式 (I) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物の具体例としては、例えば、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

【0012】

非水電解液中に含有される前記式 (I) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、特に好ましくは0.5~5重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0013】

本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC) などの環状カーボネート類や、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

【0014】

これらの非水溶媒は、1種類で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせで使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類3種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0015】

本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0016】

本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物のうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

【0017】

本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0018】

例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせで用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0019】

正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0020】

負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類（人造黒鉛、天然黒鉛など）、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 (d_{002}) が 0.335～0.340 nm である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0021】

リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0022】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

〔非水電解液の調製〕

EC:DEC (容量比) = 3:7 の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに 1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して 2.0 重量% となるように加えた。

【0023】

〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕

LiCoO_2 (正極活物質) を 80 重量%、アセチレンブラック (導電剤) を 10 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛 (負極活物質) を 90 重量%、ポリフッ化ビニリデン (結着剤) を 10 重量% の割合で混合し、これに 1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池 (直径 20 mm、厚さ 3.2 mm) を作製した。

このコイン電池を用いて、室温 (20℃) 下、0.8 mA の定電流及び定電圧で、終止電圧 4.2 V まで 5 時間充電し、次に 0.8 mA の定電流下、終止電圧 2.7 V まで放電し、この充放電を繰り返した。初期充放電容量は、シクロヘキシルベンゼン化合物を添加しない 1 M LiPF_6 -EC/DEC (容量比 3/7) を非水電解液として用いた場合 (比較例 1) とほぼ同等であり、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を 100% としたときの放電容量維持率は 92.9% であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0024】

実施例 2

添加剤として、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して 5.0 重量% 使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は

91.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0025】

実施例3

添加剤として、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0026】

比較例1

EC:DEC (容量比) = 3:7の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。このときシクロヘキシルベンゼン化合物は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は82.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0027】

実施例4

添加剤として、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の放電容量維持率は92.4%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0028】

実施例5

添加剤として、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.0%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0029】

実施例6

添加剤として、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は89.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0030】

実施例7

添加剤として、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は88.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0031】

比較例2

添加剤として、フルオロベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例2と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0032】

比較例3

添加剤として、シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例2と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は83.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0033】

実施例8

負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0034】

実施例 9

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ を使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 91.0%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0035】

実施例 10

正極活物質として、 LiCoO_2 に代えて LiMn_2O_4 を使用したほかは実施例 1 と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50 サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は 92.4%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表 1 に示す。

【0036】

【表 1】

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル 放電容量維持率%
実施例 1	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.9
実施例 2	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	91.4
実施例 3	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	0.5	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	90.5
比較例 1	LiCoO ₂	人造黒鉛	なし	0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.00	82.6
実施例 4	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.4
実施例 5	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.0
実施例 6	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	89.1
実施例 7	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-ブromo-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.01	88.9
比較例 2	LiCoO ₂	人造黒鉛	フルオロベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	0.99	82.9
比較例 3	LiCoO ₂	人造黒鉛	シクロヘキシルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	0.99	83.1
実施例 8	LiCoO ₂	天然黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.02	92.6
実施例 9	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	1.14	91.0
実施例 10	LiMn ₂ O ₄	人造黒鉛	1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/DEC=3/7	0.99	92.4

【0037】

なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の電池にも適用される。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【書類名】 要約書

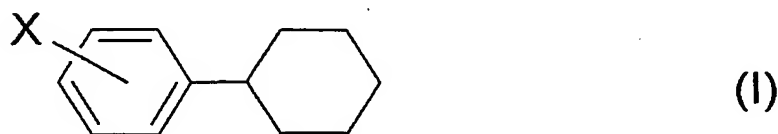
【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I)

【化1】



(式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子から選ばれるハロゲン原子を示す。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。) で表されるシクロヘキシルベンゼン化合物が0.1～20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-222510
受付番号	50201129216
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 8月 1日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 7月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-222510

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

氏 名

宇部興産株式会社

2. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏 名

宇部興産株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.